

УДК 541.128.13

## НОВЫЙ ГАЗОФАЗНЫЙ МЕТОД ПРОИЗВОДСТВА МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ. ИСПЫТАНИЯ НА ПИЛОТНОЙ УСТАНОВКЕ

© 2013 г. **Т.В. Андрушкевич**<sup>1</sup>,  
**Г.Я. Попова**<sup>1</sup>, **Е.В. Данилевич**<sup>1</sup>,  
**И.А. Золотарский**<sup>1</sup>,  
**В.Б. Накрохин**<sup>1</sup>, **Т.А. Никоро**<sup>1</sup>,  
**С.И. Стомпель**<sup>2</sup>, **В.Н. Пармон**<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

<sup>2</sup> ЗАО «Безопасные технологии», г. Санкт-Петербург

<sup>3</sup> Новосибирский государственный университет

### Введение

Муравьиная кислота является ценным химическим продуктом с мировым производством более 500 тыс. т/год. Наибольшее применение муравьиная кислота находит в качестве консервирующего и антибактериального препарата при заготовке кормов для животных. Кроме того ее используют в процессах окраски и отделки тканей, дубления кож, при никелировании и гальванопокрытии различных изделий, сгущении резинового латекса, в производстве лаков, стекла, виниловых пластификаторов и смол. Муравьиную кислоту применяют во многих органических синтезах ценных продуктов (в том числе пентаэритрита и аспаргама) и в неорганических синтезах некоторых солей металлов, включая формиаты натрия, кальция, калия и др. [1, 2].

Основным способом производства муравьиной кислоты в настоящее время является гидролиз ме-

тилформиата или формамида [2, 3]. Метилформиат получают из метанола и оксида углерода в присутствии сильных оснований при температуре около 80 °С и давлении 40 бар. Однако в силу равновесия реакции для эффективного протекания гидролиза метилформиата требуется большой избыток воды. Поэтому на ряде промышленных производств применяется не прямой путь с получением промежуточного продукта — формамида реакцией метилформиата с аммиаком. Муравьиная кислота производится гидролизом формамида в присутствии серной кислоты, однако с получением побочного продукта — сульфата аммония. Многостадийность технологии и наличие стадии получения оксида углерода обуславливают высокую капиталоемкость процесса. К недостаткам технологии относятся также высокие энергетические затраты на стадии выделения продукта в первом варианте и образование побочного продукта во втором.

В Институте катализа разработан новый способ получения муравьиной кислоты путем каталитического окисления формальдегида кислородом воздуха в газовой фазе [4, 5]. Ключевым компонентом технологии является оксидный ванадий-титановый катализатор, обеспечивающий высокую селективность процесса в диапазоне температур 110–140 °С [6]. Формальдегид, необходимый для осуществления процесса, получают окислением метанола на традиционном железо-молибденовом катализаторе.

Технология является экологически безопасной, без образования вредных жидких стоков и газовых выбросов. Процесс удовлетворяет требованиям «зеленой» химии [7].

**Андрушкевич Т.В.** – д-р хим. наук, гл. науч. сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 326-97-19. E-mail: andrushk@catalysis.ru

**Попова Г.Я.** – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник того же института. Тел.: (383) 326-97-13. E-mail: guap@catalysis.ru

**Данилевич Е.В.** – канд. хим. наук, науч. сотрудник того же института. Тел. тот же. E-mail: yelenasem@catalysis.ru

**Золотарский И.А.** – ведущий технолог того же института. Тел.: (383) 326-93-86. E-mail: zol@catalysis.ru

**Накрохин В.Б.** – инженер 2-й категории того же института. Тел.: (383) 326-94-07

**Никоро Т.А.** – инженер 1-й категории того же института. Тел.: (383) 326-92-66. E-mail: nikoro@catalysis.ru

**Стомпель С.И.** – канд. хим. наук, генеральный директор ЗАО «Безопасные технологии». Тел.: (812) 339-04-58. E-mail: office@zaobt.ru

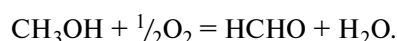
**Пармон В.Н.** – академик, директор Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, проф. Новосибирского государственного университета. Тел.: (383) 330-82-69. E-mail: parmon@catalysis.ru

В данной работе описывается пилотная установка синтеза муравьиной кислоты по обсуждаемой технологии и приводятся результаты экспериментального исследования процесса.

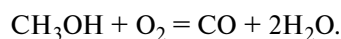
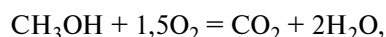
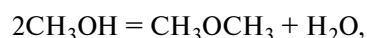
## Описание технологии процесса

Технологический процесс получения муравьиной кислоты включает в себя две каталитические стадии:

**Стадия 1.** Каталитическое окисление метанола в формальдегид на оксидном железо-молибденовом катализаторе:

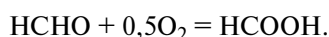


Помимо основного процесса протекают также побочные реакции образования диметилового эфира и оксидов углерода:

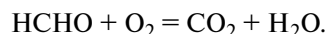
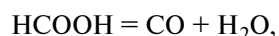


**Стадия 2.** Каталитическое окисление формальдегида в муравьиную кислоту на оксидном ванадий-титановом катализаторе.

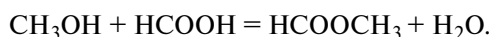
Окисление формальдегида до муравьиной кислоты протекает по реакции



Побочными являются реакции



При поступлении на ванадий-титановый катализатор недопревращенного на первой стадии метанола на второй стадии может образовываться также метилформиат:



Общая технологическая схема процесса включает систему дозирования исходных реагентов, реакторный блок, систему улавливания и конденсации паров муравьиной кислоты, компьютерную систему управления процессом и аналитическую систему измерения концентраций газовых потоков.

Реакторную схему, технологические и конструктивные параметры реакторов окисления формальдегида в муравьиную кислоту определяли методом математического моделирования [8] с использованием разработанной ранее кинетической модели [6]. Из-за высокой экзотермичности процесса и необходимости его выдерживания в узком температурном интервале для его реализации выбран трубчатый реактор. При выборе конструкции и режимов работы реакторов для стадии 2 вводились следующие ограничения: максимальная температура  $t_{\text{max}} < 140$  °С, высокая конверсия формальдегида (98,5 %), высокая селективность его окисления в муравьиную кислоту (не менее 87 %), низкий перепад давления (менее 0,5 атм). Основной целью при этом являлось снижение объема катализатора и увеличение диаметра трубки. Для решения поставленной задачи для стадии окисления формальдегида выбраны двухреакторная схема и частичное разбавление слоя катализатора инертной насадкой в первом по ходу газа реакторе. Рассчитаны количество и геометрия трубок, объем катализатора и структура слоя.

Пилотная установка создана на территории опытного производства Института катализа. Проектирование установки было осуществлено совместно Институтом катализа и ЗАО «Безопасные технологии». Реакторное оборудование изготовлено ЗАО «Безопасные технологии» из стали 12X18H10T, аппараты узла выделения продукта — из молибденистой стали 10X17H13M2T. Разработка и монтаж схем КИПиА, распределенной системы управления произведены ООО «Кварта». Мощность пилотной установки — до 3 кг муравьиной кислоты в час.

Схема и конструкции аппаратов полностью воспроизводят будущий промышленный процесс.

## Описание пилотной установки

На рис. 1 показана схема реакторного узла. В табл. 1 приведены характеристики реакторов и количества загруженных катализаторов.

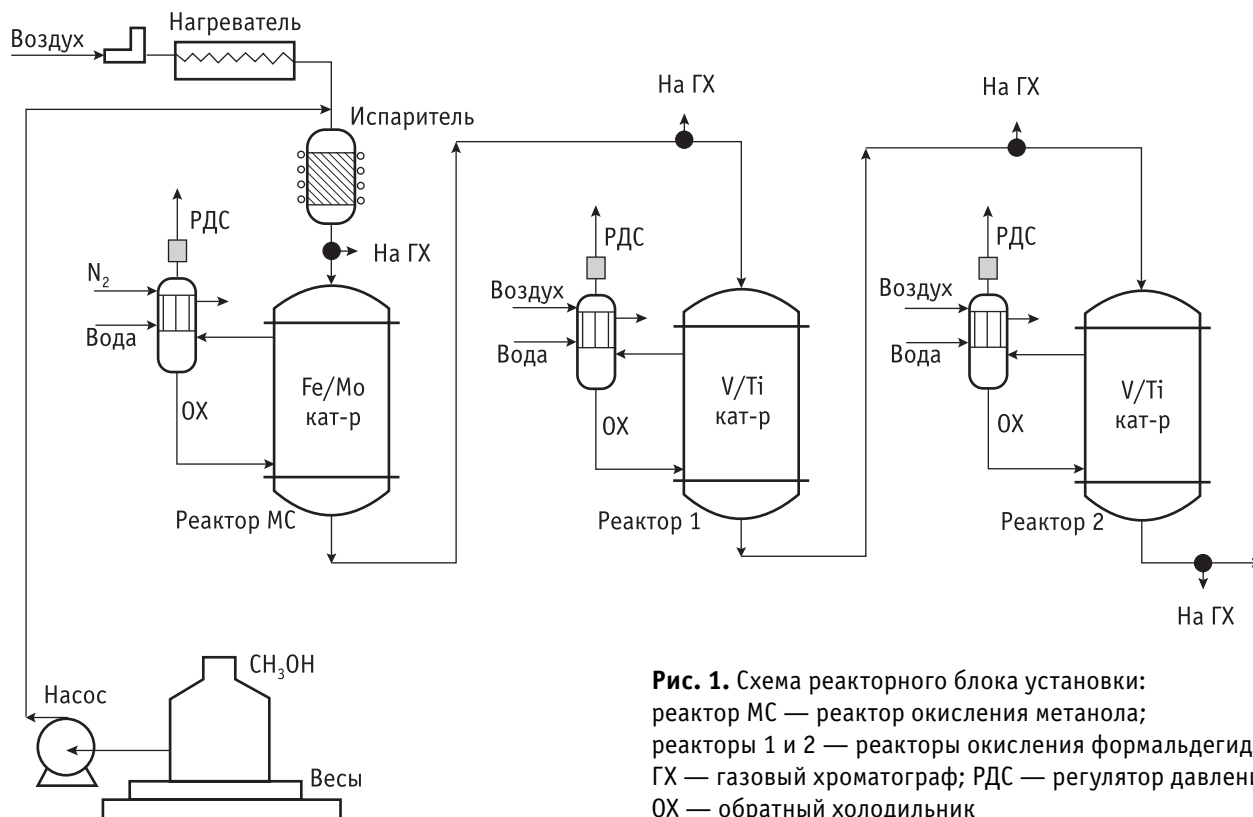
В реактор окисления метанола (реактор МС) загружен коммерческий кольцеобразный железо-молибденовый катализатор с частичным разбавлением керамической инертной насадкой такой же формы.

Ванадий-титановый катализатор представляет собой диаметром 4 мм и длиной 5 мм. Катализатор в реакторе 1 разбавлен инертной керамической насадкой на длине слоя 0,7 м.

Таблица 1

## Характеристики реакторов и загрузка катализаторов

Реактор	Характеристики трубок			Катализатор	Загрузка, кг
	Число трубок	Внутренний диаметр, мм	Длина, м		
МС	12	22	1,5	FeMoO	5
1	18	22	1,75	VTiO	9
2	30	22	2,4	VTiO	20



**Рис. 1.** Схема реакторного блока установки: реактор МС — реактор окисления метанола; реакторы 1 и 2 — реакторы окисления формальдегида; ГХ — газовый хроматограф; РДС — регулятор давления; ОХ — обратный холодильник

Процесс осуществляется следующим образом. Метанол насосом подается в испаритель, где смешивается с подогретым воздухом, и испаряется. Расход метанола 2,5–3,0 кг/ч измеряется по показаниям электронных весов, связанных с компьютером. Расход воздуха составляет 25–30 н. м<sup>3</sup>/ч. Паровоздушная смесь из испарителя поступает в реактор МС, охлаждаемый кипящим при 270–280 °С теплоносителем DOWTHERM™. В реакторе МС при температуре 320–360 °С метанол превращается в формальдегид. Выходящая реакционная смесь направляется в последовательно установленные реакторы 1 и 2 с ванадий-титановым катализатором для окисления в муравьиную кислоту. Превращение формальдегида в обоих реакторах проводится при температуре

не выше 140 °С. Ограничение температуры связано с превращением кислоты в СО<sub>x</sub> и воду при более высокой температуре. Хладагентом в реакторах служит кипящая вода с температурой 100–105 °С в реакторе 1 и 110–117 °С в реакторе 2. Пары теплоносителей, выходящие из реакторов МС, 1 и 2, конденсируются в обратных холодильниках и возвращаются в межтрубное пространство реакторов. Реакционная смесь из реактора 2 направляется в узел конденсации и выделения продукта, состоящий из двух секций (схема не приводится). В первой секции охлаждение осуществляется до комнатной температуры водой, а во второй — до температуры 0–10 °С замороженным антифризом. Полученный конденсат состоит из воды, муравьиной кислоты и остаточного

формальдегида. Содержание кислоты в конденсате составляет 55–62 мас.% в зависимости от режима процесса и влажности подаваемого воздуха, зависящей от климатических условий.

Измерение температуры в слое катализатора проводили пятью—семью термопарами в каждом реакторе. Термопары с металлической оболочкой диаметром 1 мм установлены по одной в трубке на определенной высоте и отцентрированы по сечению трубки во время загрузки катализатора. Измеряемые таким образом аксиальные профили температур отображаются на мониторе (представлены в разд. «Результаты пилотных испытаний»).

Установка полностью автоматизирована, включая газовый анализ. Методом газовой хроматографии анализируются все компоненты реакционной смеси в пяти точках технологической схемы. Колонка Porapak-T в хроматографе «Цвет 500» используется для определения неразделяемой смеси  $O_2/N_2$ ,  $CO_2$ , формальдегида, воды, метанола, метилформиата, диметилового эфира и муравьиной кислоты. Колонка с молекулярным ситами NaX в хроматографе «Кристалл 2000» используется для анализа  $O_2$ ,  $N_2$ , и CO. Содержание муравьиной кислоты и непрореагировавшего формальдегида в конденсате также определяются описанным выше хроматографическим методом.

Все данные с установки (расходы, температуры, давление, хроматограммы) записываются и сохраняются на компьютере.

## Расчет экспериментальных данных

Рассчитывались конверсии метанола и формальдегида, а также селективности по продуктам в реакторе окисления метанола и суммарно в двух реакторах окисления формальдегида. В расчетах не учитывали изменение объема реакционной смеси вследствие стехиометрии реакций, так как оно не превышает 1 %.

### Окисление метанола

#### Конверсия метанола:

$$X_M = \frac{C_M^0 - C_M^k}{C_M^0} 100, \%$$

где  $C_M^0$  — концентрация метанола на входе в реактор окисления метанола, об.%;  $C_M^k$  — концентрация метанола на выходе из реактора окисления метанола, об.%.

#### Селективность по CO:

$$S_{CO} = \frac{C_{CO}^M}{C_M^0 - C_M^k} 100, \%$$

где  $C_{CO}^M$  — концентрация CO после реактора окисления метанола, об.%.

#### Селективность по $CO_2$ :

$$S_{CO_2} = \frac{C_{CO_2}^M}{C_M^0 - C_M^k} 100, \%$$

где  $C_{CO_2}^M$  — концентрация  $CO_2$  после реактора окисления метанола, об.%.

#### Селективность по формальдегиду ( $CH_2O$ ):

$$S_{CH_2O} = \frac{C_{CH_2O}^M}{C_M^0 - C_M^k} 100, \%$$

где  $C_{CH_2O}^M$  — концентрация формальдегида после реактора окисления метанола, об.%.

#### Селективность по диметиловому эфиру (ДМЭ):

$$S_{DMЭ} = \frac{2C_{DMЭ}^M}{C_M^0 - C_M^k} 100, \%$$

где  $C_{DMЭ}^M$  — концентрация ДМЭ после реактора окисления метанола, об.%.

Выход формальдегида после реактора окисления метанола:

$$Y_{CH_2O} = \frac{X_M S_{CH_2O}}{100}, \%$$

### Окисление формальдегида

#### Конверсия формальдегида в реакторе 1:

$$X_{CH_2O}^1 = \frac{C_{CH_2O}^M - C_{CH_2O}^1}{C_{CH_2O}^M} 100, \%$$

где  $C_{CH_2O}^1$  — концентрация формальдегида после реактора 1, об.%.

#### Конверсия формальдегида в реакторе 2:

$$X_{CH_2O}^2 = \frac{C_{CH_2O}^1 - C_{CH_2O}^2}{C_{CH_2O}^1} 100, \%$$

где  $C_{CH_2O}^2$  — концентрация формальдегида после реактора 2, об.%.

#### Конверсия формальдегида и селективности суммарно в двух реакторах:

$$X_{CH_2O} = \frac{C_{CH_2O}^M - C_{CH_2O}^2}{C_{CH_2O}^M} 100, \%$$

#### Селективность по CO и $CO_2$ :

$$S_{CO} = \frac{C_{CO}^2 - C_{CO}^M}{\sum C_i} 100, \%$$

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{C_{\text{CO}_2}^2 - C_{\text{CO}_2}^{\text{M}}}{\sum C_i} 100, \%,$$

где  $C_{\text{CO}}^2, C_{\text{CO}}^{\text{M}}$  — концентрации CO после реактора 2 и реактора окисления метанола соответственно, об.%;  $C_{\text{CO}_2}^2, C_{\text{CO}_2}^{\text{M}}$  — концентрации  $\text{CO}_2$  после реактора 2 и реактора окисления метанола соответственно, об.%;  $\sum C_i$  — суммарная концентрация продуктов окисления формальдегида, об.%:

$$\sum C_i = (C_{\text{CO}}^2 - C_{\text{CO}}^{\text{M}}) + (C_{\text{CO}_2}^2 - C_{\text{CO}_2}^{\text{M}}) + C_{\text{HCOOH}}^2 + C_{\text{МФ}}^2.$$

#### Селективность по муравьиной кислоте:

$$S_{\text{HCOOH}} = \frac{C_{\text{HCOOH}}^2}{\sum C_i} 100, \%,$$

где  $C_{\text{HCOOH}}^2$  — концентрация муравьиной кислоты после реактора 2, об.%.  
**Селективность по метилформиату (МФ):**

$$S_{\text{МФ}} = \frac{C_{\text{МФ}}^2}{\sum C_i} 100, \%,$$

где  $C_{\text{МФ}}^2$  — концентрация метилформиата после реактора 2, об.%.  
**Выход муравьиной кислоты после реакторов 1 и 2:**

$$Y_{\text{HCOOH}} = \frac{X_{\text{CH}_2\text{O}} S_{\text{HCOOH}}}{100}, \%$$

## Результаты пилотных испытаний

Анализ компонентов парогазовой реакционной смеси, входящей и после каждого реактора, проводится непрерывно в процессе испытаний. Определя-

ются концентрации всех компонентов реакционной смеси, кроме текущих концентраций муравьиной кислоты в парогазовой смеси в реакторах 1 и 2. Концентрация муравьиной кислоты в реакторе 2 рассчитывается из конденсата по завершении балансового эксперимента.

Описанные ниже испытания проведены при вариации концентрации метанола ( $C_{\text{CH}_3\text{OH}}^0$ ) в исходной парогазовой смеси 6–7 об.%.  
 Варьирование температуры в реакторах с целью определения оптимального температурного режима проводили, изменяя температуру теплоносителей. При этом максимальная температура (горячая точка) изменялась в пределах 318–360 °С в реакторе МС, 130–145 °С — в реакторе 1 и 130–135 °С — в реакторе 2.

Экспериментальные данные, полученные при окислении метанола в реакторе МС, представлены в табл. 2; в табл. 3 и 4 приведены данные по окислению формальдегида в реакторах 1 и 2, соответственно.  
 В реакторе МС окисление метанола протекает почти полностью (конверсия выше 99 %) с селективностью по формальдегиду около 90 %. Побочными продуктами являются CO и  $\text{CO}_2$  в соотношении примерно 10 : 1 и в небольшом количестве диметилэфир (см. табл. 2). При повышении температуры, о чем свидетельствует изменение температуры горячей точки ( $t_{\text{г.т}}$ ) от 318 до 362 °С, выход формальдегида уменьшается с 91,6 до 85,8 %. Максимальный выход формальдегида 91,6 % наблюдается при 324 °С.

Полученная в реакторе МС реакционная смесь с концентрацией формальдегида 5,5–6,2 об.%, посту-

печивается в реакторе МС реакционная смесь с концентрацией формальдегида 5,5–6,2 об.%, посту-

печивается в реакторе МС реакционная смесь с концентрацией формальдегида 5,5–6,2 об.%, посту-

Таблица 2

### Окисление метанола. Реактор МС

Номер опыта	$V^*$ , м <sup>3</sup> /ч	$t_{\text{г.т}}$ , °С	$C_{\text{CH}_3\text{OH}}^0$ , %	Стационарные концентрации, %					$X_{\text{CH}_3\text{OH}}$ , %	$Y_{\text{CH}_2\text{O}}$ , %
				$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_2\text{O}$	CO	$\text{CO}_2$	ДМЭ		
1	29,8	354	7,00	0,033	6,15	0,67	0,08	0,05	99,5	85,8
2	29,8	351	6,95	0,063	6,16	0,59	0,05	0,04	99,1	86,9
3	29,8	351	6,95	0,000	6,19	0,62	0,07	0,04	100	87,3
4	24,8	362	6,56	0,046	5,74	0,65	0,03	0,05	99,3	85,8
5	24,8	361	6,56	0,041	5,70	0,64	0,10	0,04	99,4	86,6
6	24,7	318	6,65	0,076	5,86	0,52	0,03	0,08	98,9	87,0
7	24,8	324	6,32	0,045	5,73	0,43	0,03	0,05	99,3	91,6
8	24,8	323	6,20	0,069	5,56	0,45	0,03	0,04	98,9	91,0
9	24,8	324	6,15	0,047	5,48	0,50	0,03	0,05	99,2	89,0

\*  $V$  – расход воздуха.

пает в реактор 1. Температуру горячей точки в опытах варьировали в интервале 131–145 °С, при этом степень превращения формальдегида изменяется от 75 до 83 % (см. табл. 3). С увеличением температуры наблюдается небольшое увеличение концентрации СО, концентрация СО<sub>2</sub> при этом практически не изменяется. Таким образом, при глубине конверсии формальдегида не более 85 % муравьиная кислота разложению и глубокому окислению подвергается незначительно.

Из реактора 1 реакционная смесь с содержанием формальдегида 1,0–1,4 об.% поступает в реактор 2, в котором формальдегид превращается до остаточного содержания 0,1–0,3 % (см. табл. 4). В этом реакторе степень превращения формальдегида составляет 74–93 %, увеличиваясь при уменьшении концентрации формальдегида и расхода воздуха.

Таблица 3  
Окисление формальдегида в реакторе 1

Номер опыта	$t_{г.т.}$ , °С	$C_{\text{CH}_2\text{O}}^0$ , %	Концентрация, %				$X_{\text{CH}_2\text{O}}^1$ , %
			CH <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	МФ	
1	131	6,15	1,34	0,94	0,10	0,03	78,3
2	139	6,16	1,02	0,83	0,16	0,03	83,4
3	139	6,19	1,33	0,79	0,14	0,02	78,5
4	131	5,74	1,40	0,93	0,10	0,02	75,6
5	131	5,70	1,35	0,79	0,07	0,02	76,3
6	133	5,86	1,02	0,63	0,03	0,05	82,5
7	140	5,73	1,28	0,48	0,08	0,02	77,6
8	145	5,56	1,04	0,76	0,12	0,02	81,3
9	136	5,48	1,18	0,61	0,08	0,02	78,5

Таблица 4  
Окисление формальдегида в реакторе 2

Номер опыта	$t_{г.т.}$ , °С	$C_{\text{CH}_2\text{O}}^1$ , %	Концентрация, %					$X_{\text{CH}_2\text{O}}^2$ , %
			CH <sub>2</sub> O	HCOOH	CO	CO <sub>2</sub>	МФ	
1	132	1,34	0,30	5,15	1,1	0,19	0,03	74,1
2	130	1,02	0,30	5,12	1,1	0,19	0,03	74,2
3	130	1,33	0,30	5,12	1,1	0,22	0,03	80,2
4	130	1,40	0,20	4,45	1,1	0,18	0,02	88,2
5	130	1,35	0,20	4,45	1,1	0,16	0,02	87,7
6	132	1,02	0,20	5,02	0,9	0,19	0,07	80,2
7	130	1,28	0,09	4,42	1,0	0,17	0,02	93,0
8	130	1,04	0,07	4,36	1,1	0,22	0,03	93,2
9	130	1,18	0,08	4,88	0,9	0,15	0,03	93,1

Таблица 5  
Окисление формальдегида суммарно в реакторах 1 и 2

Номер опыта	$X_{\text{CH}_2\text{O}}$ , %	$Y_{\text{HCOOH}}$ , %	Селективность, %			
			HCOOH	CO	CO <sub>2</sub>	МФ
1	94,4	84,7	89,7	8,0	1,9	0,45
2	95,7	84,6	88,4	8,6	2,4	0,52
3	95,7	85,2	89,0	7,7	2,7	0,58
4	97,1	85,4	87,9	8,9	2,9	0,33
5	97,1	86,9	89,5	8,9	1,2	0,38
6	96,5	86,8	89,9	6,0	2,8	1,2
7	98,4	84,6	85,9	11	2,8	0,45
8	98,8	83,1	84,2	12	3,7	0,52
9	98,5	88,3	89,6	7,6	2,3	0,46

Концентрации оксидов углерода по сравнению с реактором 1 возрастают, что свидетельствует о превращении муравьиной кислоты. Сумма концентраций оксидов углерода во всех опытах практически одинакова (1,1–1,3 %), являясь результатом процессов, протекающих в трех реакторах.

В табл. 5 представлены суммарные показатели превращения формальдегида в реакторах 1 и 2.

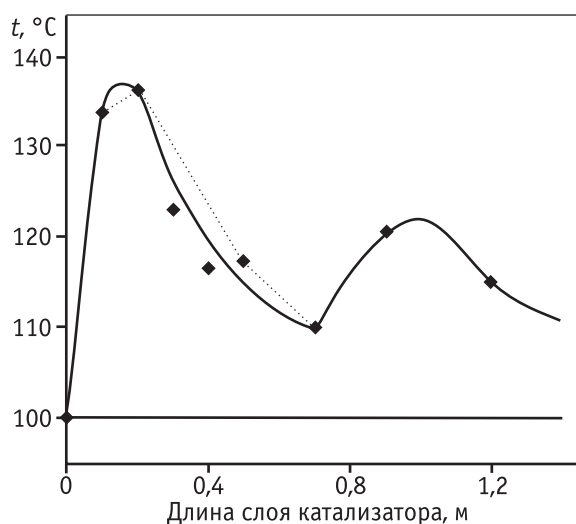
Выход муравьиной кислоты зависит от технологических параметров (объемная скорость, концентрация метанола, температурный режим в каждом реакторе) и в оптимальных режимах составляет 87–88 %. Это достигается при конверсии формальдегида 96,5–98,5 % и температуре горячей точки 131–136 °С в реакторе 1 и 130–132 °С в реакторе 2 (опыты № 5, 6 и 9). Повышение температуры горячей точки в реакторе 1 до 145 °С (опыт № 8) приводит к незначительному увеличению конверсии, но резкому увеличению продуктов глубокого окисления.

В табл. 6 приведены результаты балансового опыта и выход целевого и побочных продуктов реакции в расчете на израсходованный метанол. Выход муравьиной кислоты в данном опыте составляет 79,6 %.

Экспериментальный профиль температуры в реакторе 1 окисления формальдегида в опыте № 9 представлен на рис. 2. Температура хладагента около 100 °С. На кривой наблюдаются два характерных температурных максимума, обусловленных наличием двух различных слоев катализатора. Сначала газ поступает в слой катализатора, разбавленный инертном. Протекание реакции с высокой концентрацией

Таблица 6  
**Результаты часового балансового опыта**

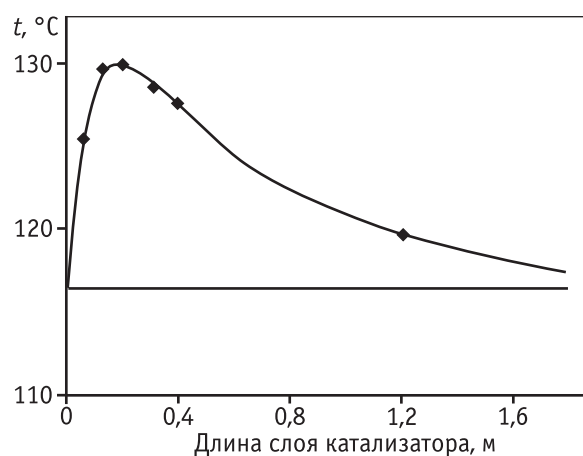
Наименование	Исходное сырье и продукты реакции, кг	Исходное сырье и продукты реакции, моли	Выход продуктов реакции, %
Метанол	-2,17	-67,81	-
Муравьиная кислота	2,48	53,99	79,6
Формальдегид	0,03	0,89	1,3
Оксид углерода	0,28	9,96	14,7
Диоксид углерода	0,07	1,66	2,4
Метилформиат	0,02	0,33	0,5
Диметиловый эфир	0,03	0,55	0,8
Баланс	-	-0,43	99,3



**Рис. 2.** Экспериментальный профиль температуры в реакторе 1 окисления формальдегида в опыте № 9. Горизонтальная линия — температура хладагента

формальдегида обуславливает появление типичного для трубчатых реакторов температурного максимума. При дальнейшем поступлении реакционной смеси в более активный (не разбавленный инертном) слой скорость реакции возрастает, и наблюдается второй температурный максимум.

На рис. 3 представлен температурный профиль в реакторе 2 в опыте № 9. Для поддержания оптимальной температуры процесса температура хладагента в этом реакторе выше (116 °C), так как концентрация формальдегида в поступающей в этот реактор реакционной смеси существенно ниже. Возможность раздельного регулирования температуры в реакторах 1 и 2 позволяет оптимизировать температурный



**Рис. 3.** Экспериментальный профиль температуры в реакторе 2 окисления формальдегида в опыте № 9. Горизонтальная линия — температура хладагента

режим проведения реакции: 131—136 °C в реакторе 1 и 130—132 °C в реакторе 2.

## Заключение

Разработан и испытан на пилотном уровне процесс синтеза муравьиной кислоты из формальдегида. Источником формальдегида служит реакционная смесь, получаемая при окислении метанола на традиционном железо-молибденовом катализаторе. Реакционная смесь из реактора окисления метанола без выделения формальдегида направляется на стадию его окисления на ванадий-титановом катализаторе. Продуктом этого процесса яв-

ляется 55—62 %-ный водный раствор муравьиной кислоты.

Показатели процесса получения муравьиной кислоты на пилотной установке в оптимальных условиях:

Входная концентрация $\text{CH}_3\text{OH}$ , об.%	.....6,3—7,0
Выход $\text{CH}_2\text{O}$ , %	.....90—92
Выход $\text{HCOOH}$ на превращенный формальдегид, %	.....87—88
Выход $\text{HCOOH}$ на превращенный метанол, %	.....79—81
Расход $\text{CH}_3\text{OH}$ на 1 кг 85 %-ной $\text{HCOOH}$ , кг	.....0,75—0,80

Результаты испытаний демонстрируют эффективность разработанного способа получения муравьиной кислоты. Данные, полученные на пилотной установке, достаточны для проектирования промышленного процесса. При этом повышение мощности достигается путем увеличения числа трубок при сохранении их конструктивных параметров.

## Литература

1. <http://www.ihs.com/products/chemical/planning/ceh/formic-acid.aspx?pu=1&rd=chemihs>
2. Reutemann W., Kieczka H. / Formic Acid. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2011.
3. Агуйло А., Хорленко Т. // Нефть, газ, нефтехимия за рубежом. 1980. № 11. С. 104.
4. Патент № 2049770 (РФ). Способ получения муравьиной кислоты / М.Г. Макаренко, Т.В. Андрушкевич, Г.А. Зенковец. 1995.
5. Патент № 2356626 2007 (РФ) Катализатор и способ получения муравьиной кислоты / Т.В. Андрушкевич, Г.Я. Попова, И.А. Золотарский. 2010.
6. Данилевич Е.В., Попова Г.Я., Золотарский И.А., Ермакова А., Андрушкевич Т.В. // Катализ в промышленности. 2010. № 6. С. 15.
7. <http://www.greenchemistry.ru>
8. Кагырманова А.П., Золотарский И.А., Верниковская Н.В., Смирнов Е.И., Кузьмин В.А., Чумакова Н.А. // Теоретические основы химической технологии. 2006. Т. 40. № 2. С. 171.

УДК 54-4 + 547.652.9

## СИНТЕЗ 2-МЕТИЛ-1,4-НАФТОХИНОНА (ВИТАМИН К3) С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ И В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

© 2013 г. Е.И. Шиманская, В.Ю. Долуда, Э.М. Сульман

Тверской государственный технический университет

### Введение

В настоящее время стехиометрическое окисление является основным способом промышленного получения кислородсодержащих соединений в тонком органическом синтезе. Использование дорогих и токсичных окислителей, таких как оксиды марганца, хрома и свинца, перманганаты и бихро-

маты, азотная кислота и др., неизбежно порождает проблему утилизации большого количества отходов. Кроме того, селективность стехиометрического окисления, как правило, невысока, и возникает проблема отделения и утилизации побочных продуктов. Классическим примером такого процесса